

学校编码: 10384
学号: 32420111152135

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

定向凝固镍基高温合金 4706DS 的蠕变疲劳
机理研究

Creep-fatigue Mechanism Research of the Directionally
Solidified Nickel-base Superalloy 4706DS

指导教师姓名: 王鲁闽 冉广
专 业 名 称: 核科学与工程
论文提交日期: 2014 年 4 月
论文答辩时间: 2014 年 5 月
学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

大型先进压水堆 AP1000 作为目前世界上最先进的第三代非能动先进压水堆,将在我国和世界上其它国家获得广泛的推广。反应堆内自持核裂变反应放出能量,以热能形式被冷却介质带出,沸腾的蒸汽推动汽轮机涡轮叶片转动产生电能。我国自主研发的新一代定向凝固镍基高温合金 4706DS 是 AP1000 汽轮机涡轮叶片用最佳候选材料之一。

本论文以 4706DS 合金为研究对象,对不同制备工艺的试样进行了蠕变疲劳试验,并对蠕变疲劳断口试样进行了详细的微观组织与微观化学分析与表征,包括金相试验、XRD 试验、SEM 试验、TEM/STEM 试验,以此研究 4706DS 合金的蠕变疲劳断裂机理。

通过对时效与未时效蠕变疲劳试样进行分析表明:时效热处理过程中, γ' 相由不规则形状转变为球形状,并聚集长大,第二相弥散强化减小;MC 型碳化物通过从基体相析出而使含量增大, $M_{23}C_6$ 型碳化物通过从基体直接析出和 MC 型碳化物退化两种方式而使含量增大,碳化物在时效过程中会聚集长大,从而使第二相弥散强化减小;错配度的绝对值减小,共格强化度增大。然而第二相弥散强化减小占据了主要作用,导致合金的抗蠕变疲劳断裂能力下降。

通过各种时效温度的蠕变疲劳试样的微观组织与微观化学的分析与表征,表明提高时效热处理温度, γ' 相的尺寸增大,弥散程度减小,第二相弥散强化减小;碳化物的含量增大,但颗粒尺寸增大,弥散程度减小,第二相弥散强化减小;错配度的绝对值减小,共格强化度增大。当保载时间为 3 分钟时,第二相弥散强化减小占据了主要作用,导致合金的抗蠕变疲劳断裂能力下降;当保载时间为 0.6 分钟和 30 分钟时,共格强化增大占据了主要作用,导致合金的抗蠕变疲劳断裂能力增大。

通过对应力状态对蠕变疲劳行为的研究分析表明,从过渡弧 R→中间位置 M→断口位置 B,随着试样所受应力值逐渐增大:MC 型碳化物发生分解, $M_{23}C_6$ 型碳化物含量增大并聚集长大; γ' 相聚集长大,导致第二相弥散强化减小;错配

度的绝对值逐渐增大，共格强化减小；位错的密度增大。最终导致断口位置最先断裂。

关键词：镍基高温合金；4706DS 合金；蠕变疲劳；微观组织；叶片材料

Abstract

As the world's most advanced third generation passively safe pressurized water reactor, large-scale advanced pressurized water reactor AP1000 will be widely promoted in China and other countries in the world. Self-sustaining nuclear fission reaction in reactor releases energy, which is carried out by cooling medium in the form of heat, boiling steam drive the turbine blade to rotate to generate electricity. As new-generation directionally solidified nickel-base superalloy developed by our own country, 4706DS is one of the best candidate materials for AP1000 turbine blade.

Alloy 4706DS is the research object of the experimental investigation in this thesis, creep-fatigue tests have been conducted on specimens of different preparation procedure. After creep-fatigue tests, detailed analysis and characterization of microstructure and microchemistry of creep-fatigue fracture specimens have also been conducted, including metallographic tests, XRD tests, SEM tests, TEM/STEM tests, in order to study the creep-fatigue fracture mechanism of 4706DS.

Based on the analysis of aging and non-aging creep-fatigue specimens, we can conclude as follows. During aging process, γ' phase of irregular shape turns into γ' phase of spherical shape, and γ' phase aggregate to grow up, the effect of second phase dispersion strengthening decreases; the content of MC carbides increases by separating out from the matrix, the content of $M_{23}C_6$ carbides increases by separating out from the matrix and the degenerating reaction of MC carbides, the carbides aggregate and grow up during the aging process, as a result, the effect of second phase dispersion strengthening decreases; the absolute value of the degree of mismatch decreases, the coherent strengthening degree increases. However, the decreasing of second phase dispersion strengthening plays a main role, as a result, the ability of resisting creep-fatigue fracture decreases.

Based on analysis and characterization of microstructure and microchemistry of specimens at different aging temperatures, we can conclude as follows. With the increase of aging temperature, the size of γ' phase increases, the degree of dispersion decreases, the effect of second phase dispersion strengthening decreases; the content of carbides increases, but the size of particles increases, the degree of dispersion decreases, the effect of second phase dispersion strengthening decreases; the absolute value of the degree of mismatch decreases, the coherent strengthening degree increases. When the holding time is 3 minutes, the decreasing of second phase dispersion strengthening plays a main role, as a result, the ability of resisting creep-fatigue fracture decreases. When the holding time is 0.6 minutes or 30 minutes, the coherent strengthening plays a main role, as a result, the ability of resisting creep-fatigue fracture increases.

Based on the analysis of stress state on the creep-fatigue behavior, we can conclude that, from the transition arc R to the middle location M to the fracture location B, the stress value acting on the specimen gradually increases, as a result, MC carbides resolve, the content of $M_{23}C_6$ carbides increases, $M_{23}C_6$ carbides aggregate and grow up; γ' phase aggregate and grow up, resulting in the decrease of the effect of second phase dispersion strengthening; the absolute value of the degree of mismatch increases, the coherent strengthening degree decreases; the density of dislocations increases. As a result, the fracture breaks first.

Key Words: Nickel-base Superalloy; Alloy 4706DS; Creep-fatigue; Microstructure; Blade Material.

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 国内外定向凝固镍基高温合金的研究现状	2
1.2.1 起源与发展	2
1.2.2 相组成	3
1.2.3 化学成分特征	5
1.3 热处理及强化机制	7
1.3.1 热处理特征	7
1.3.2 强化机制	7
1.4 定向凝固镍基高温合金基本力学行为	9
1.4.1 疲劳-蠕变交互作用机理	9
1.4.2 疲劳-蠕变交互作用的主要影响因素	9
1.5 本论文研究的目的、主要内容与技术路线	12
1.5.1 研究目的	12
1.5.2 研究内容	12
1.5.3 技术路线	13
第二章 实验方法和实验过程	14
2.1 实验材料	14
2.2 蠕变疲劳实验	14
2.3 金相观察	16
2.4 X-ray 方法	17
2.5 SEM 试验	19
2.6 TEM 试验	19
2.6.1 聚焦离子束原位制备 TEM 样品	19

2.6.2 电解双喷方法制备 TEM 样品	20
第三章 蠕变疲劳试验	21
第四章 时效与未时效对蠕变疲劳性能与微观组织的影响	25
4.1 金相试验和 XRD 试验结果与分析	25
4.2 SEM、STEM 试验结果与分析	28
4.3 过渡弧中元素含量变化分析	35
4.4 位错分析	41
4.5 断口分析	45
4.6 讨论与分析	48
4.7 本章小结	49
第五章 时效温度对蠕变疲劳性能与微观组织的影响	51
5.1 金相试验、XRD 试验结果与分析	51
5.2 位错形貌	54
5.3 蠕变疲劳断口分析	58
5.4 结果与讨论	59
5.5 本章小节	61
第六章 应力对蠕变疲劳性能及微观组织的影响	62
6.1 金相试验	62
6.2 XRD 分析	64
6.3 SEM、STEM 试验结果与讨论	67
6.4 元素相对含量的变化分析	74
6.5 位错观察与表征	82
6.6 讨论与分析	84
6.7 本章小结	84
第七章 结论	86
参考文献	87

致谢.....	94
学术成果.....	95

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Preface	1
1.1 Background	1
1.2 Domestic and Overseas Research Status of Directionally Solidified Nickel-base Superalloy.....	2
1.2.1 Origin and Development	2
1.2.2 Phase Composition	3
1.2.3 Characteristics of Chemical Composition	5
1.3 Heat Treatment and Strengthening Mechanism.....	7
1.3.1 Characteristics of Heat Treatment	7
1.3.2 Strengthening Mechanism	7
1.4 Basic Mechanical Behavior of Directionally Solidified Nickel-base Superalloy	9
1.4.1 Interaction Mechanism of Creep-Fatigue	9
1.4.2 Main Influence Factors of Interaction of Creep-Fatigue.....	9
1.5 Purpose, Content and Route of this Dissertation.....	12
1.5.1 Research Purpose	12
1.5.2 Research Content	12
1.5.3 Research Route.....	13
Chapter 2 Experimental Methods and Processes	14
2.1 Experimental Materials	14
2.2 Creep-Fatigue Experiment.....	14
2.3 Metallographic Observation.....	16
2.4 X-Ray Experiment.....	17
2.5 SEM Experiment	19
2.6 TEM Experiment	19

2.6.1 In-situ FIB Technique for Preparing TEM Samples	19
2.6.2 Electrochemical Double Spray Technique for Preparing TEM Samples	20
Chapter 3 Creep-Fatigue Experiment	21
Chapter 4 Influence of Aging and Non-aging on Creep-Fatigue Performance and Microstructure	25
4.1 Results and Analysis of Metallographic Experiment and XRD Experiment	25
4.2 Results and Analysis of SEM Experiment and STEM Experiment.....	28
4.3 Analysis of Element's Content Change in Transition Arc	35
4.4 Analysis of Dislocation	41
4.5 Analysis of Fracture	45
4.6 Discussion	48
4.7 Summary	49
Chapter 5 Influence of Aging Temperature on Creep-Fatigue Performance and Microstructure	51
5.1 Results and Analysis of Metallographic Experiment and XRD Experiment	51
5.2 Dislocation Topography	54
5.3 Analysis of Fracture	58
5.4 Discussion	59
5.5 Summary	61
Chapter 6 Influence of Stress on Creep-Fatigue Performance and Microstructure	62
6.1 Metallographic Experiment	62
6.2 Analysis of XRD.....	64
6.3 Results and Analysis of SEM Experiment and STEM Experiment.....	67
6.4 Analysis of Element's Relative Content Change	74

6.5 Dislocation Observation and Characterization	82
6.6 Discussion	84
6.7 Summary	84
Chapter 7 Conclusions	86
References	87
Acknowledgement	94
Academic achievements	95

第一章 绪论

1.1 研究背景

大型发电用动力装置如重型燃气轮机和蒸汽汽轮机是关系到国计民生的重大装备，其发电效率、可靠性和寿命代表着一个国家的机械工业水平。商用核电站中，反应堆内自持核裂变反应放出能量，以热能形式被冷却介质带出。经过一系列的转换后从而驱动汽轮机叶轮高速旋转发电。针对大型燃气轮机和蒸汽汽轮机发电动力装置高工作温度和长寿命两个重要特点，不断开发出专用材料来满足使用要求。这些材料包括合金耐热钢、不锈钢耐热钢，也包括 Ni、Co 基高温合金，还包括目前正在开发的金属间化合物、陶瓷材料以及 Nb 基或 Mo 基耐热合金、甚至包括长寿命的热障涂层材料。汽轮机效率的不断提高，需要研发出承温能力愈来愈高的叶片材料。鉴于目前汽轮机所处的极端环境，高温部件的材料几乎无一例外选用长寿命镍基高温合金。镍基高温合金的综合性能决定了汽轮机技术的水平等级。如图 1.1 所示，从 20 世纪 40 年代以来，镍基高温合金从变形高温合金（Wrought）、铸造高温合金（CC）发展到目前的定向凝固高温合金(DS)和单晶高温合金(SC)。

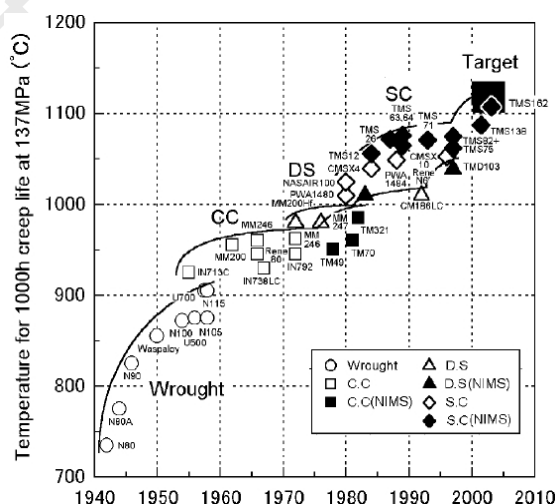


图 1.1 叶片材料发展历程及其承受温度

Fig 1.1 Development history and bearing temperature of blade materials

高温合金叶片于 20 世纪 40 年代研制成功, 初期阶段, 主要通过固溶和沉淀强化, 使服役温度提高至 850°C , 但过多的添加合金元素导致了热加工成型困难。20 世纪 50 年代, 真空精密铸造技术开始应用于汽轮机涡轮叶片制造中, 通过添加特定的元素增强合金性能, 包括提高 γ' 相的第二相弥散强化度、在晶界和晶内析出碳化物与硼化物的数量, 使服役温度增大至 950°C 。然而, 合金叶片承温能力已经接近极限, 已无法通过合金化进一步提高其服役温度。上世纪 60 年代, 使用定向凝固技术使得合金中的晶界与应力轴平行, 制备出柱状晶 (单晶) 高温合金叶片, 使其服役温度提高到熔点的 0.85 倍 (1150°C), 而且强度和塑性同时获得提高。另一方面, 从设计和制造工艺着手, 把涡轮叶片设计成复杂空心结构, 从压气机引出的高压空气对叶片进行冷却, 结合 TBC 涂层技术, 叶片承温能力可提高到 1500°C 左右。

定向凝固镍基高温合金 4706DS 是一种新型叶片用材料, 由东方汽轮机有限公司研发而成。涡轮叶片在服役环境中要承受振动应力、离心应力, 温度骤变引起的热冲击和蒸汽腐蚀等的综合作用。因此, 作为涡轮叶片用材料, 4706DS 合金应具有优良的综合性能, 特别是抗蠕变疲劳性能。

1.2 国内外定向凝固镍基高温合金的研究现状

高温合金是一类以奥氏体相为基体, 能够在 600°C 以上环境下长期服役的一类金属材料^[1]。定向凝固镍基高温合金则是使用定向凝固技术生产出的一类性能优异的高温合金, 晶界取向一致, 具有优良的高温力学性能。

1.2.1 起源与发展

上世纪 60 年代, 研究人员发现在普通铸造多晶合金中, 裂纹往往萌生于与应力轴垂直的横向晶界, 如果晶界定向排列并与主应力轴方向平行, 作用于晶界上的应力将会最小, 从而合金的裂纹萌生期将会延长, 疲劳寿命增加。并且, 如果选择弹性模量较低的 $\langle 001 \rangle$ 取向作为柱晶组织平行于应力轴的方向, 将极大提高合金的塑性及高温强度。基于上述思想, 开发出了高温合金定向凝固技术, 并产生了第一代定向凝固高温合金, 主要牌号有 PWA1422、PWA1480、Rene80、Rene125

和 In-792。其中，基于普通铸造高温合金 MAR-M200 开发出的 PWA1422 新型定向凝固高温合金具有良好的中、高温持久强度和塑性，热疲劳性能提高了近 5 倍，已经广泛应用于航空发动机和工业燃机的涡轮叶片制造中^[2-4]。

上世纪 80 年代末到 90 年代初在美国及俄罗斯出现了第二代定向凝固高温合金，承温能力相较于第一代定向凝固高温合金提高了 28~35℃，如 PWA1426、Rene142 和 KC32 等。其中，PWA1426 定向凝固高温合金的高温持久强度与第一代单晶 PWA1480 相当，其横向塑性与第一代定向凝固高温合金 PWA1422 相当^[5]。

日本金属材料研究所开发出了第三、第四代定向凝固高温合金 TMD-103 和 TMD-107。

我国定向凝固高温合金的研制工作起步较晚，上世纪 60 年代末才开始进行相关的研发和制备。目前，由我国自主研发和仿制的定向凝固高温合金的牌号有近十多种。其中第一代定向凝固高温合金的发展相当成熟，已经有多种牌号的合金成功应用于发动机上。我国研制的第二代定向凝固高温合金 DZ6 含 3%Re，以及 Cr、Co、Hf、C、B 等元素，合金的持久性能、拉伸性能与国外第二代定向凝固高温合金相近，并已经应用于制造尺寸不同的定向空心涡轮叶片^[6-8]。

目前，从工艺上对高温合金进行强化的手段主要有单晶技术和定向凝固技术。单晶高温合金虽然综合力学性能优于定向凝固高温合金，但由于生产成本较高和成品率较低，使得定向凝固技术仍然是更为普遍使用的生产高性能高温合金的选择。

1.2.2 相组成

定向凝固镍基高温合金主要由基体相 γ 相和强化相 γ' 相组成，同时合金中还包含其它微量相，比如碳化物、TCP 相等。

(1) 基体 γ 相

基体 γ 相为具有面心立方结构(fcc)的镍基奥氏体相，Cr、Co、W、Mo 等元素固溶在基体中，提高了合金的综合性能，使合金能够在高温、高应力的苛刻条件下工作。由于添加元素的种类和数量不同，该相的点阵常数会发生变化，通常分布在 0.352~0.360nm 之间^[8]。由于 Ni 的最外电子层基本饱和，从而基体 γ 相的

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库